(1) Veröffentlichungsnummer:

**0 192 951** 

## (12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 86100722.7

(6) Int. Cl.4: C 07 D 231/42 A 01 N 43/56

(22) Anmeldetag: 21.01.86

- (30) Priorităt: 02.02.85 DE 3503609
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.09.86 Patentblatt 86/36
- Benannte Vertragsstaaten:
  AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE
- (7) Anmelder: BAYER AG Konzernverwaltung RP Patentabtellung D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

- Erfinder: Schallner, Otto, Dr. Noldeweg 22 D-4019 Monheim(DE)
- 2 Erfinder: Gehring, Reinhold, Dr. Dasnöckel 49 D-5600 Wuppertal 11(DE)
- (72) Erfinder: Stetter, Jörg, Dr. Gellertweg 4 D-5600 Wuppertal 1(DE)
- (72) Erfinder: Santel, Hans-Joschim, Dr. Grünstrasse 9a D-5090 Leverkusen 1(DE)
- (72) Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr. Im Waldwinkel 110 D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

- (4) 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole.
- (1), 5-Sulfonamido-1-aryi-pyrazole der Formel (1),

- für Wasserstoff stehen, wobei
- R<sup>9</sup> für Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht und n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
- Verfahren zu Ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Hervizide.

In welch

R¹ für Wasserstoff, Nitro, Nitroso oder Halogen steht, R² für Wasserstoff, Alkyl, für einen Rest R³-SO<sub>2</sub>- oder für ein selzartig gebundenes organisches oder anorganisches Kation steht

R³ für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl oder für jewails gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogenalkyl, Halo genalkoxy oder für einen Rest —S(O)<sub>n</sub>—R<sup>8</sup> stehen und

R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander und von R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> für die gleichen Reste wie R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen und zusätzlich BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP Patentabteilung

10

15

20

KM/Ke-c

5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole

Die Erfindung betrifft neue 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

5 Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 1-Aryl-pyrazole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5-propionamido-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol, herbizide insbesondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. DE-OS 3 226 513).

Die herbizide Wirksamkeit dieser vorbekannten 1-Arylpyrazole gegenüber Schadpflanzen ist jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht immer in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der allqemeinen Formel (I),

in welcher

10

- 5  $R^1$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso oder Halogen steht,
  - R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkyl, für einen Rest R<sup>3</sup>-SO<sub>2</sub>- oder für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
  - R<sup>3</sup> für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 15
  R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Nitro,
  Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogen-alkyl, Halogenalkoxy oder für einen Rest
  -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>9</sup> stehen und
- ${
  m R}^5$ ,  ${
  m R}^7$  und  ${
  m R}^8$  unabhängig voneinander und von  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  für die gleichen Reste wie  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei
- 25 R<sup>9</sup> für Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht und
  - n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
- 30 gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),

5

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} & R^{2} \\
R^{8} & R^{4} \\
R^{7} & R^{5}
\end{array}$$
(I)

10

in welcher

- 15 R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso oder Halogen steht,
  - R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkyl, für einen Rest R<sup>3</sup>-so<sub>2</sub>oder für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
    - R<sup>3</sup> für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

25

20

R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder für einen Rest -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>9</sup> stehen und

30

 $R^5$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander und von  $R^4$  und  $R^6$  für die gleichen Reste wie  $R^4$  und  $R^6$  stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei

- ${
  m R}^9$  für Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht und
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

erhält, wenn man

5

15

20

25

30

10 (a) 5-Aminopyrazole der Formel (II),

in welcher

 $\mathbb{R}^4$ ,  $\mathbb{R}^5$ ,  $\mathbb{R}^6$ ,  $\mathbb{R}^7$  und  $\mathbb{R}^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonylchloriden der Formel (III),

in welcher

R3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder wenn man

5 (b) die nach Verfahren (a) erhältlichen Bisulfonylamine der Formel (Ia),

in welcher

 ${\bf R}^3$  ,  ${\bf R}^4$  ,  ${\bf R}^5$  ,  ${\bf R}^6$  ,  ${\bf R}^7$  und  ${\bf R}^8$  die oben angegebene Bedeutung haben

mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet,

oder wenn man

(c) die nach Verfahren (a) oder (b) erhältlichen 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ib),

$$R^{8}$$
 $R^{5}$ 
 $R^{6}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{6}$ 
 $R^{5}$ 

30

10

15

20

25

in welcher

 $R^{2}$  für Wasserstoff oder für einen Rest  $R^{3}$ -SO<sub>2</sub>steht und

 ${
m R}^3$  ,  ${
m R}^4$  ,  ${
m R}^5$  ,  ${
m R}^6$  ,  ${
m R}^7$  und  ${
m R}^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (IV),

$$R^{1}$$
-E (IV)

15 in welcher

5

10

20

25

R1' für Halogen, Nitroso oder Nitro steht und

E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppierung steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung substituiert,

oder wenn man

(d) die nach Verfahren (a), (b) oder (c) erhältlichen 30 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ic),

in welcher

5  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

entweder

10 ((4) mit Alkylierungsmitteln der Formel (V),

in welcher

15

- R<sup>2</sup>'' für Alkyl steht und E' für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels bzw. Katalysators am Stickstoffatom der Sulfonamidogruppe alkyliert,
- 25 oder
  - (B) mit Verbindungen der Formel (VI),

30

in welcher

- $\mathbf{M}^{\mathbf{G}} \ \, \text{für ein Aquivalent eines anorganischen oder} \\ \text{organischen Kations steht} \ \, \text{und}$
- $G^{\bullet}$  für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht.

umsetzt oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels am Stickstoff der Sulfonamidogruppe ein Salz bildet.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) herbizide, insbesondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-1-ary1-pyrazole der allgemeinen Formel (I)
neben einer deutlich verbesserten allgemein-herbiziden
Wirksamkeit gegenüber Schadpflanzen eine erheblich verbesserte Verträglichkeit gegenüber Wichtigen Kulturpflanzen als die aus dem Stand der Technik bekannten
1-Ary1-pyrazole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5propionylamino-1-(2,3,4-trichlorpheny1)-pyrazol, welches eine chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindung ist.

Die erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

- R1 für Wasserstoff, Nitro, Nitroso oder Halogen steht,
- 5 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes
  Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für einen
  Rest R<sup>3</sup>-SO<sub>2</sub>- oder für ein Äquivalent eines Alkalioder Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder
  für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion
  10 steht,
- R<sup>3</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl,
  Alkenyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen und
  15 gegebenenfalls bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch
  Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils niederes Alkyl,
  20 Alkoxy, Alkylthio oder Halogenalkyl substituiertes Benzyl oder Phenyl steht,
- R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Halogen
  oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes

  25 Alkyl, Alkoxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils
  bis zu 4 Kohlenstoffatomen, außerdem für jeweils
  geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder
  Halogenalkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 gleichen oder verschiedenen

  30 Halogenatomen oder für einen Rest -S(O) n-R<sup>9</sup> stehen,

0192951

126

- ${
  m R}^5$ ,  ${
  m R}^7$  und  ${
  m R}^8$  unabhängig voneinander und von  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  für die gleichen Reste wie  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei
- für Amino, sowie für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

5

10

15

25

30

- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen
- R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, 20 Brom oder Iod steht,
  - R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
    n-, i-, s- oder t-Butyl, für einen Rest R<sup>3</sup>-SO<sub>2</sub>oder für ein Äquivalent eines Natrium-, Kalium-,
    Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-,
    Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickelions
    steht, oder für ein gegebenenfalls ein- bis dreifach gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl,
    n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder
    Phenyl substituiertes Ammoniumion steht,
  - R<sup>3</sup> für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Butenyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Chlormethyl,

Dichlormethyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenyl steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio oder Trifluormethyl,

10

30

5

- R4 und R6 unabhängig voneinander für Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, für Methoxy. Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für Trifluormethyl, Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, 15 Difluorchlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl, Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Pentachlorethyl, für Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Dichlor-20 fluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy, Difluordichlorethoxy, Trifluordichlorethoxy, Pentachlorethoxy oder für einen Rest -S(0) -R9 25 stehen und
  - ${\tt R}^5$ .  ${\tt R}^7$  und  ${\tt R}^8$  unabhängig voneinander und von  ${\tt R}^4$  und  $R^6$  für die gleichen Reste wie  $R^4$  und  $R^6$  stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei

R<sup>9</sup> für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Fluordichlormethyl, Difluormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die in der folgenden Tabelle aufgeführten 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) genannt:

Tabelle 1

5

10

15

20

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	<sub>R</sub> 7	<sub>R</sub> 8
25								
	Н	Н	CH3	CL	н	Cl	H	Сſ
	н	н сн	3 <b>-{_}</b>	Cι	н	Cι	н	Сl
30	н	н сн	3 <b>-{_}</b>	cı	н	CF <sub>3</sub>	н	Сl
	н	н	C H 3	CL	Cf	Cι	н	н
	н	н	СН3	Cι	н	CF3	н	Br
	н	CH3	сн3	Cl	CL	CF3	н	cι

Tabel	Tabelle 1 (Fortsetzung)										
<u>R</u> 1	<sub>R</sub> 2	<sub>R</sub> 3	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>				
н	н	СНЗ	cı	<b>F</b> )	CF3	сl	cι				
н	н	CH3	Cι	F	CF3	F	F				
н	н	СНЗ	F	F	CF3	F	F				
н	н	СНЗ	сı	F	Cl	F	сı				
н	н	C 2H 5	cι	н	Br	н	Cl				
н	н	СНЗ	F	F	F	F	F				
н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	сı	н .	CF3	н	н				
н	(CH2)20H	CF3	cι	¢١	Cl	н	н				
н	н	CH3	cι	н	0 C F 3	н	Cl				
н	н	C4H9	CL	н	SCF3	н	сı				
н	CH3	СНЗ	cι	cι	0 C F 3	н	Сl				
н	н	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	ιcι	Cι	SCF3	н	Cι				
'Н	н	CF3	C L -	CL	сı	н	C۱				
н	н	CF3	cı	н	cı	. Н	Cι				
н	CH(CH <sub>3</sub> )	<sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Br	н	Br	н	Вг				
н	н	- C4F9	Br	н	CH3	н	н				
	н	C4H9	ςι	н	OCF 2 CHF	2 Н	н				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

<sub>R</sub> 1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R.8
н	н	СНЗ	Cl	н	502CCl2F	н	Cι
н	н	сн3	CL	н	so <sub>2</sub> cclF <sub>2</sub>	н	c۱
н	СНЗ	CH2C1	Br	н	SCF3	H	Br
н	н	C4H9	Br	H	SCF3	н	н
н	н	CH3	CF3	F	cı	н	Сl
н	СНЗ	СНЗ	CF3	н	сı	н	н
н	н	C4H9	CF3	н	Br	н	н
н	н	СНЗ	cı	F	CN	F	Cl
н	н	снз	F	F	CN	F	F
н	H	СНЗ	F	Cι	F	Cl	F
н	н	$\bigcirc$	cı	Сl	CF3	н	Cl
н	СН3 -	<b>(</b> )	cı	н	0 C F 3	H	н
н	сн₃ ≺	( <u>)</u> -cı	Cl	н	CF3	H	Cl
н	н -(		CL	н.	CF3	н	Сl
н	снз	CH2C1	cı.	н	CF3	н	н
н	C3H7	СНЗ	CL	cı	CF <sub>3</sub>	н	Cl
н	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0H	C4H9	Сl	н	SOZCF3	н	сı

Le A 23 543 Ausland

Tabelle 1 (Fortsetzung)

<u>R</u> 1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	<sub>R</sub> 7	R 8
н	н	СНЗ	CL	н	\$0 <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	н
н	н	СНЗ	CL	н	SOCF3	н	н
н	н	СНЗ	CL	CL	cı	н	CL
н	н	CF3	Cι	н	OCF3	н	CL
н	снз	CF3	CL	CL	CL	н	н
н	н	C4F9	CL	CL	CF3	н	Cl
н	снз	C4Fg	CL	H	SCF3	н	CL
н	н	снз	CF3	н	CF3	н	н
н	н	СНЗ	¢ι	н	NO <sub>2</sub>	н	Сl
н	н	СНЗ	NO <sub>2</sub>	н	NO <sub>2</sub>	н	н
н	н	снз	сı	н	СНЗ	н	Cι
н	н	CF3	cι	н	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	н	Cι
н	н	CH2C1	cι	н	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Н	Cι
н	н	СНЗ	Br	H	0CF3 -	н	C٤
NO	н	снз	cι	н	CF <sub>3</sub>	н	Br
NO	C H 3	сн3	cι	¢ι	CF3	н	¢ι
NO	н	СНЗ	CL	F	CF3	cι	Cι

Tabelle 1 (Fortsetzung) <sub>R</sub>7 R8 <sub>R</sub>5 R<sup>6</sup> R<sup>1</sup> <sub>R</sub>2 R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> CF3 F F cι F н CH3 NO F CF3 СНЗ F н F NO Cί CL F NO CH3 Сŧ Cι н Вг CoHs cι н NO н F F F F CH3 NO н CF3 н CH2CL C٤ NO C2H5 СL н н (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH CF<sub>3</sub> cι cι NO c١ OCF 3 CH3 cι н NO н C٤ SCF3 н C4H; c١ н NO н C٤ cι 0 C F 3 н СНЗ CH3 Cι NO SCF3 Cι Cι н (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl Cl NO · cı c١ н Cί CF3 Cι NO Сl СL н н NO CF3 Cι н Br н Вr Вг н CH(CH3)2 CH3 NO н н CH3 н C4F9 Вг NO

OCF2CHF2

Le A 23 543 Ausland

н

NO

C4H9

Cι

Tabel	Tabelle 1 (Fortsetzung)										
<u>R<sup>1</sup></u>	R 2	R 3	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R.8				
NO	н	сн3	cι	н	so <sub>2</sub> ccl <sub>2</sub> f	н	Сl				
NO	н	CH3	Сl	н	\$0 <sub>2</sub> CCLF <sub>2</sub>	н	Cι				
NO	CH3	СН2 СГ	Br	н	SCF3	н	Br				
NO	н	C 4 H 9	Br	н	SCF3	н	н				
NO	н	сн3	CF3	F	¢١	н	cι				
NO	снз	СНЗ	CF3	н	Сl	H	н				
NO	н	C4H9	CF3	н	Br	н	н				
NO	н	СНЗ	сı	F	CN	F	Ci				
NO	н	СНЗ	F	F	CN	F	F				
NO	H	СНЗ	F	cι	F	cι	F				
NO	н -		cı	сı	CF3	н	¢۱				
NO	сн3	<b>~</b>	Сl	н	0 C F 3	н	н				
NO	сн₃ -⟨	<u></u>	Cι	н	CF3	н	Cι				
NO	+ -⟨	NO 2	Cι	н	CF3	н	Cι				
NO	CH3	CH2CL	cι	н	CF3	H	н				
NO	C3H7	снз	Cι	¢ι	CF3	н	Cι				
NO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	C 4H9	cι	н	so <sub>2</sub> cf <sub>3</sub>	н	cι				

Le A 23 543 Ausland

Tabel:	le 1 (	Fortsetzu	ng)				
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R 4	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R 7	R 8
	B-11						
NO	н	снз	c١	. н	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	н
NO	н	СН <sub>3</sub>	cι	н	SOCF3	н	н
NO	н	СН3	c۱	Сl	cı	н	CL
NO	н	CF3	CL	н	0 C F 3	н	Сl
NO.	СНЗ	CF3	cι	Сl	Cl	н	н
NO	н	C4F9	¢ι	cι	CF <sub>3</sub>	н	Cł
NO	СНЗ	C4F9	Cl	н	SCF3	н	Сl
NO	н	C H 3	CF3	н	CF3	н	н
NO	н	CH3	Cι	н	N0 2	н	Сl
NO	н	C H 3	NO 2	н	NOZ	н	н
NO	н	снз	Cl	н	C H 3	н	сl
N O	н	CF3	cι	н.	CH(CH <sub>3</sub> )	2 H	Cl
NO	H	CH2C1	cι	н	C(CH3)3	н	Ci
NO	н	снз	Br	н	0CF3	н	CI
NOZ	н	CH3	cι	н	CF3	н	Вг
NO2	СНЗ	СНЗ	cι	cı,	CF3	н	C I
N02	, н	сн3	cι	y F	CF3	Cι	CI
NO <sub>2</sub>	н	CH3	cι	F	CF3	F	F

Tabelle 1 (Fortsetzung)										
<u>R</u> 1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R 8			
			F	F	CF3	F	F			
NOS	н	CH3	•	•	Cr3	r	r			
NO2	н	CH3	Cl	F	Cl	F	Cl			
NO2	н	C 2 H 5	Cι	H	Br	н	Cl			
N02	н	C H 3	F	F	F	F	F			
NO2	C2H5	CH2CL	¢ι	н	CF3	н	н			
NO2	(CH 5)5 OH	CF3	cι	Cί	cı	н	н			
N02	н	СНЗ	¢ι	н	0 C F 3	н	Cι			
NO 2	H	C 4 H 9	Cl	н	SCF3	н	Cι			
N02	СНЗ	СНЗ	Cl	Cl	0 C F 3	н	Cl			
N02	н (	CH2)2Cl	¢ι	Cι	scf <sub>3</sub>	н	¢ι			
N02	H	CF3	Cl	Cl	Ci	н	cı			
N02	н	CF3	cι	н	cı	н	¢ι			
NO 2	CH(CH3)5	снз	Br	н	Br	н	Вŗ			
NO2	н	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	Br	H	CH3	н	н			
N02	н	C4H9	CL	н	0CF2CHF2	н	н			
NO2	н	СНЗ	Cι	н	SO <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> F	н	Cι			
N 02	н	CH3	CL	н	so <sub>2</sub> cclF <sub>2</sub>	н	Cι			

Tabelle 1 (Fortsetzung)											
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>				
N 02	снз	сн <sub>2</sub> с ι	Вг	н	SCF3	н	Вг				
N 02	н	C 4 H 9	Br	н	SCF3	н	н				
NO2	н	СН3	CF <sub>3</sub>	F	CL	н	cι				
NO2	СНЗ	СН3	CF <sub>3</sub>	н	cı.	н	н				
NO2	н	C 4 H 9	CF <sub>3</sub>	н	Br	H	н				
NO <sub>2</sub>	н .	снз	ct !	F	C N == 1	F	cι				
NO <sub>2</sub>	н	снз	F	F	CN	F	F				
NO <sub>2</sub>	н	снз	F	cι	F	¢ι	F				
NO <sub>2</sub>	н -		cι	cı	CF3	н	c L				
NO <sub>2</sub>	сн <sub>3</sub> -	<b>~</b>	Cι	н	OCF3	н	н				
NO	CH3 -		cı	н	CF3	н	Cι				
NQ	<b>"</b> -{	NO <sub>2</sub>	CL	н	CF <sub>3</sub>	н	cι				
NO 2	сн3	сңұсі	сı	н	CF3	н	н				
NO 2	C 3 H 7	СН3	Cι	cı	CF3 .	н	Cι				
NO 2	(ċH2) <b>2</b> 0H	C 4 H 9	cι	н	\$0 <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	Cι				
NO 2	н	сн3	cι	н	50 <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	н				
NO 2	н	СНЗ	cι	н	SOCF3	н	н				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<sub>R</sub> 3	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
NO 2	н	CH3	cı	cı	cı	н	Cl
NO 2	н	CF3	cı	H	0 C F 3	н	cι
NO 2	CH3	CF <sub>3</sub>	Cι	сı	сı	н	н
NO 2	н	C4F9	cir	cι	CF3	н	CL
NO 2	сн3	C4F9	¢ι	н	SCF3	H	¢۱
NO 2	н	снз	CF3	н	CF <sub>3</sub>	H	н
NO 2	н	CH3	¢ι	н	NO <sub>2</sub>	н	c۱
NO 2	н	CH3	NO Z	н	NO 2	н	н
NO 2	н	снз	C١	н	CH3	н	Сl
N0 2	н	CF3	cι	н	CH(CH3)5	н	Cl
NO 2	н	CH2CL	сı	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	н	Cι
NO 2	н	снз	Br	H	0 C F 3	н	¢۱
cι	*	CH3	Cι	н	CF <sub>3</sub>	н	Br
cι	снз	снз	¢ι	cι	CF3	н	Cι
cı	н	C H 3	cı	F	CF3	Cl	Cι
cı	н .	снз	cι	F	CF3	F	F
сı	н	снз	F	F	CF3	F	F

Tabelle 1 (Fortsetzung)									
R 1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	<sub>R</sub> 7	<sub>R</sub> 8		
cι	н	снз	c <u>i</u> t	F	cι	F	C۱		
Cι	н	C 2 H 5	ct.	н	Br	н	cι		
C٤	н	снз	F	F	F.	F	F		
Сſ	C 2 H 5	сн₂сι	Cι	н	€ F 3	н	н		
¢ί	(сн₂ј₂он	CF3	cι	сl	cι	н	н		
c١	. н	СНЗ	cι	н	0 C F 3	н	cι		
Cι	н	C 4 H 9	c١	н	SCF3	н	¢ι		
cι	СНЗ	СНЗ	cι	CL	0 C F 3	н	¢ι		
cι	н` с	CH2)2C	ιcι	cı	SCF3	н	cι		
cι	н	CF3	cι	cı	Cι	н	, cr		
cı.	- 'н	CF <sub>3</sub>	¢ί	н	¢ι	н	cι		
CT	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C H 3	Br	н	Br	н	Вг		
cι	н	C4F9	Вг	н	C H 3	н	н		
сl	н	C 4 H 9	cι	н о	CF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	н	н		
CL	н	снз	cι	H S	02CCL2F	н	cι		
c١	н	СН3	cι	H S	D <sub>2</sub> CĆLF <sub>2</sub>	н	cι		

Le A 23 543 Ausland

н

Tabelle 1 (Fortsetzung)							
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	<sub>R</sub> 7	R 8
cı	СНЗ	CH2CL	Br	H	SCF3	н	Br
cı	н	C 4 H 9	Br	н	SCF3	н	н
сı	н	сн3	CF3	F	Сl	н	cι
cι	СНЗ	сн3	CF3	н,	сı	H	н
cι	н	C4H9	CF3	н.	Br	н	н
сı	н	сн3	cι	F	CN	F	¢۱
cι	н	сн3	F	F	CN	F	F
¢ι	н	сн3	F	cι	F	Cl	F
Сl	н -		cı	Cl	CF3	н	¢ι
cι	сн <sub>3</sub> -	$\langle \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \!$	CL.	н	0 C F 3	н	н
c١	CH3 -		CL	н	CF3	н	. <b>c</b> ι
¢۱	H -{	_> NO 2	cı	н	CF3	н	¢ι
cl	снз	CH2CL	cı	н	CF3	н	н
cl	C 3H 7	снз	CL	Cι	CF3	н	C
CL	(CH2) 50H	C 4 H 9	CL	н	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	c
cı	н	СНЗ	cι	н	SO2CF3	H	н

CL H CH3 CL H SOCF3 H

Tabelle 1 (	Fortsetzung)	
-------------	--------------	--

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
cı	н	снз	CL	cı	cı	н	cι
сı	Н	CF3	сı	н	OCF3	н	cι
cı	C H 3	CF3	çι	Сl	CL	н	н
сı	н.	C4F9	CL	Cι	CF <sub>3</sub>	н	cι
cι	снз	C4F9	CL	н	SCF3	н	cı
cı.	H <sub></sub>	C H 3	CF <sub>3</sub>	H L	CF <sub>3</sub>	н	н
сı	н	сн3	cι	н	NOZ	н	cı
Сl	н	CH3	NO 2	H	NO 2	н	н
c١	н	CH3	cι	н	снз	н	cι
cι	н	CF3	СL	н	CH(CH3)5	н	cι
cl	н	CH2CL	c١	н	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	н	cı
cι	н	сн3	Br	н	0 C F 3	н	cι
Br.	н	C H 3	CL.	н	CF3	H	Вг
Br	СНЗ	C H 3	C l	cι	CF <sub>3</sub>	н	٠cι
Br	н	СНЗ	Сl	F	CF3	C١	Cι
Br	н	снз	Cι	F	CF3	F	F
Br	н	C H 3	F	F	CF <sub>3</sub>	F	F

Tabe:	lle 1 (Fo	rtsetzu	ng)				
<sub>R</sub> 1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	<sub>R</sub> 5	R <sup>6</sup>	<sub>R</sub> 7	<sub>R</sub> 8
Br	н	снз	сı	F	Cι	F	Сl
Br	н	C SH 2	cι	н	Br	н	¢ι
Br	н	СНЗ	F	F	F	F	F
Br	C 2 H 5	CH2C1	cι	н	CF <sub>3</sub>	н	н
Br	(CH3)20H	CF3	cı	cı	Сl	н	н
Br	н	снз	cι	н	0 C F 3	н	<b>c</b> l
Br	н	C4H3	cι	н	SCF3	н	Cι
Br	СНЗ	СНЗ	cι	¢۱	0 C F 3	н	Cι
Br	н	(CH2)2CI	cı	cι	SCF3	н	Cι
Βŕ	н	CF3	cι	сı	cι	н	, c r
Br	н	CF3	Cι	н	Cι	н	C t
Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH3	Br	н	Br	н	Br
Br	н	C4F9	Br	н	CH3	н	н
Br	н	C 4 H 9	cl	н	0CF2CHF2	н	н
Вг	H	СНЗ	cι	н	so <sub>2</sub> ccl <sub>2</sub> F	н	c (
Br	н	CH3	cι	н	sozccifz	н	C

Le A 23 543 Ausland

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	ķ <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R 7	R 8
<u></u>							
Br	снз	CH <sup>2</sup> Cl	Br	H	SCF3	н	Br
Br	н	C 4 H 9	Br	н	SCF3	н	н
Br	н	сн3	CF <sub>3</sub>	F	сı	н	Сl
Br	СНЗ	сн <sub>3</sub>	CF3	н	сı	H	н
Br	н	C 4 H 9	CF3	н	Br	н	н
Br	н	СНЗ	τι	F	CN	F	Сl
Br	н	CH3	F	F	CN	F	F
Br	н	· CH3	F	¢١	F	CL	F
Br	н .	<b>\</b>	Сl	¢ι	CF <sub>3</sub>	н	cι
Br	СНЗ	-{_>	Cι	н	0 C F 3	н	н
Br	СН3 →	<u></u>	¢ι	н	CF3	н	Сl
Br	н -	No	<sub>2</sub> Cl	н .	CF3	н	Cι
Br	СНЗ	сн <sub>2</sub> сι	Cι	н	CF <sub>3</sub>	н	н
Вг	C 3 H 7	снз	cι	cι	CF3	н	Cι
Br	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0	H _C4H9	cι	H	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	сl
Br	н	СН <sub>3</sub>	cι	н	\$0 <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	н
Br	н	СНЗ	cι	н	SOCF 3	н	н

Tabelle 1 (Fortsetzung)

<sub>R</sub> 1 :	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R 8
Br	H	сн3	cı	cι	¢ι	н	cι
Br	н	CF3	cι	н	0 C F 3	н	cı
Br	СНЗ	CF3	Cι	cι	сı	н	н
Br	н	C4F9	cl	cι	CF3	н	cι
Br	СНЗ	C 4 F 9	cι	H	SCF3	н	cι
Br	н	CH3	CF3	н	CF3	н	н
Br	н	сн3	cι		NO 2	н	¢ι
Br	н	СНЗ	NO <sub>2</sub>	н	NO <sub>2</sub>	н	н
Br	Ĥ	СНЗ	CL	н	CH3	н	cι
Br	· H	CF3	cι	н	CH(CH3)2	н	cι
Br	н	CH2CL	cι	H	C(CH3)3	н	cl
Br	н	CH3	Br	н	0 C F 3	н	cι
I	н	СНЗ	сı	н	CF3	H	Br
I	СНЗ	снз	Cι	cı	CF <sub>3</sub>	н	cι
1	н	СНЗ	cι	F	CF <sub>3</sub>	Ci	cι
I	- H	сн3	cι	F	CF3	F	F
ı	н	СНЗ	F	F	CF3	F	F

Tabelle 1 (Fortsetzung)

<sub>R</sub> 1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>S</sup>	R <sup>6</sup>	<sub>R</sub> 7	R 8
1	- н	снз	cι	F	CL	F	сı
ı	н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	cι	н	Br	н	Cι
1	: H	снз	F	F	F	f	F
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	сн2с1	Cι	н	CF <sub>3</sub>	н	н
1	( CH 2)2 OH	CF3	ct	cι	сı	н	н
I	н	СН <sub>3</sub>	cι	н	0 C F 3	н	cι
I	н	C 4 H 9	cι	н	SCF3	н	Cι
I	снз	СНЗ	C L	<b>c</b> ι	0CF3	н	ct
ı	Н	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	ι τι	Cι	SCF3	н	cι
I	н.	CF3	Ċι	сı	cι	н	· cı
I	н	CF3	cι	н	¢ι	н	cι
I	CH(CH3)2	снз	Br	н	Br	н	Br
ı	н	C4F9	Br	н	снз	н	н
1	н	C 4 H 9	cı	н	OCF2CHF2	н	н
1	н	снз	Cι	н	so <sub>2</sub> ccl <sub>2</sub> F	н	Сl
1	н	сн3	Cι	н	SOZCCLFZ	н	cı

Tabe ]	le 1 (For	tsetzu	ing)				+ *
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	,3	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
1	СНЗ	CHZCL	Br	н	SCF3	H	Br
ı	н	C 4 H 9	Br	н	SCF3	н	н
ī	н	СНЗ	CF3	F	ci "	н	cι
1	СНЗ	снз	CF3	н	cl	н	н
ı	н	C4H9	CF3	H	Br	н	н
I	н	СНЗ	cι	F	CN	F	cι
I	н	сн3	F .	F	CN	F	F
1	н	СНЗ	F	cı	F	¢١	F
ı	н -		cı	Cl	C F.3	н	cι
1	сн3	<b>~</b>	CL	H	0 C F 3	н	н
I	CH3 -<	>	Cι	н	C F 3	н	Cι
1	` н -∢	<u></u> №	s cı	н	CF3	H	Сl
1	снз	сн <sub>2</sub> сι	CL	2 <b>H</b>	CF3	н	H
I	C 3 H 7	СНЗ	CL	cι	CF3	н	Cι
I	(CH <sub>Z</sub> ) <sub>2</sub> OH	C4H9	cι	н	so <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	н	CI

Le A 23 543 Ausland

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R 3	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R 8
I	<b>H</b> <sup>(3)</sup>	CH3: -"	cı	Н,	502CF3	н	н
I	н :	CH3	cι	н ,	SOCF3	н	н
I	E <sub>2</sub> <b>H</b> ·	снз -	Cl .	Cl	Сl	н	Сl
1	н	CF3 ·	cı .	н	0 C F 3	н	сı
1	CH3	CF3	Cι	сı	cl	н	н
I	н	C4F9.	Сl	cι	CF3	H	Cι
ı	CH3	C4F9	ci ,	н	SCF3	н	Cι
ı	н	C H 3	CF3	н	CF3	н	н
I	н	CH3	cı	Н	NO2	н	Cι
I	н	CH3	NO2	н	NO2	н	н
I	, н,	сн3	Cι	Н.:	снз	н	cι
1	н	CF3	CL	н	CH(CH <sub>3</sub> )	2 Н	cι
1	н	CH2CL	CL	н	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C L
1	н	СНЗ	Br	н	0 C F 3	н	Cι

Le A 23 543 Ausland

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl)-phenyl-pyrazol und Methansulfonsäure-chlorid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

10 
$$Cl$$
 $NH_2$ 
 $CF_3$ 
 $CF_3$ 
 $CF_3$ 
 $CCF_3$ 
 $CCF_3$ 
 $CCF_3$ 
 $CCF_3$ 
 $CCF_3$ 
 $CCF_3$ 
 $CCF_3$ 

20 Verwendet man beispielsweise 5-√N,N-Bis-(methansulfonyl)amino/7-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl)-phenyl-pyrazol und Ammoniak als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:

Verwendet man beispielsweise 5-Methansulfonamido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl)-phenyl-pyrazol und Salpetersäure als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstellen:

5

25

30

Verwendet man beispielsweise 4-Nitro-5-methansulfonamido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl)phenyl-pyrazol und Methyliodid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d-4) durch das folgende Formelschema darstellen:

Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-5-methan-sulfonamido-1-(2-chlor-4-trifluormethyl)-phenyl-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d-ß) durch das folgende Formelschema darstellen:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Aminopyrazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen  $\mathbb{R}^4$ ,  $\mathbb{R}^5$ ,  $\mathbb{R}^6$ ,  $\mathbb{R}^7$  und  $\mathbb{R}^8$  vorzugsweise für diejenigen Substituenten, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Reste genannte wurden.

Die 5-Aminopyrazole der Formel (II) sind teilweise bekannt (vgl. z.B. J. Org. Chemistry <u>36</u>, 2972-2974 (1971); J. Heterocycl. Chem. <u>7</u>, 345-349 (1970); C.A. 62 13 137c).

Die noch nicht bekannten substituierten 5-Aminopyrazole der Formel (II) sind jedoch Gegenstand einer eigenen vorgängigen Patentanmeldung (DE-P 3 402 308 vom 24.01.84).

## Le A 23 543 Ausland

5

10

15

25

30

Man erhält sie beispielsweise, wenn man Phenylhydrazine der Formel (VII),

5

10 in welcher

 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

15 mit 2-Halogen-acrylnitrilen der Formel (VIIIa),

20 in welcher

Hal für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom steht,

oder

25

mit 2,3-Dihalogenpropionitrilen der Formel (VIIIb)

30

in welcher

Hal' für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom steht,

entweder zunächst in einer 1. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Methanol, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie beispielsweise Schwefelsäure, bei Temperaturen zwischen -30°C und +50°C umsetzt zu den Phenylhydrazin-Derivaten der Formel (IX),

$$\begin{array}{c}
R^{5} \\
R^{6} \\
R^{7} \\
R^{8} \\
R^{NH-NH-2}
\end{array}$$
(IX)

in welcher

15

20

 $\mathbb{R}^4$ ,  $\mathbb{R}^5$ ,  $\mathbb{R}^6$ ,  $\mathbb{R}^7$  und  $\mathbb{R}^8$  die oben angegebene Bedeutung haben und

gleiche oder unterschiedliche Halogenatome stehen,

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Methanol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie beispielsweise Natriumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C cyclisiert, oder direkt in einem Reaktionsschritt ohne Isolierung der Zwischenstufe der Formel (IX), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Ethanol, bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C direkt cyclisiert zu den 5-Amino-pyrazolen der

Formel (II),

5

10

15

20

in welcher

 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Phenylhydrazine der Formel (VII) sind größenteils bekannt oder können nach bekannten Verfahren in einfacher, analoger Weise hergestellt werden (vgl. z.B. Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" Band X,2, Thieme Verlag Stuttgart 1967), indem man beispielsweise die bekannten Aniline der Formel (X),

25 in welcher

 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben angegebene Bedeutung haben.

30 mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure, und dann mit Zinn-(II)chlorid, ebenfalls in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Salzsäure, bei Temperaturen zwischen -20°C und +80°C umsetzt.

# Le A 23 543 Ausland

Die 2-Halogen-acrylnitrile der Formel (VIIIa) und die 2,3-Dihalogen-propionitrile der Formel (VIIIb) sind ebenfalls bekannt (vgl. z.B. J. Prakt. Chemie 321, 93 (1979); J. Heterocyclic Chem. 19, 1265 (1982); J. Heterocyclic Chem. 19, 1267 (1982)).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

(a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Sulfonylchloride sind durch die Formel (III) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III),
bei welchen R<sup>3</sup> vorzugsweise für diejenigen Reste steht,
die bereits bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen

Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Sulfonylchloride der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(b) als Ausgangsstoffe benötigten Bisulfonylamine sind
durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser
Pormel (Ia) stehen R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> vorzugs25 weise für diejenigen Substituenten, die bereits bei der
Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)
als bevorzugt für diese Reste genannt wurden.

Die Bisulfonylamine sind erfindungsgemäße Stoffe und 30 erhältlich mit der Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a).

Le A 23 543 Ausland

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Sulfonamido-pyrazole sind durch die Formel (Ib) allgemein definiert. In dieser Formel (Ib) stehen  $\mathbb{R}^3$ ,  $\mathbb{R}^4$ ,  $\mathbb{R}^5$ ,  $\mathbb{R}^6$ ,  $\mathbb{R}^7$  und  $\mathbb{R}^8$  vorzugsweise für diejenigen Substituenten, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Reste genannte wurden.  $\mathbb{R}^2$  steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für einen Rest  $\mathbb{R}^3$ -So<sub>2</sub>-.

Die 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ib) sind erfindungsgemäße Stoffe und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a) oder (b).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten elektrophilen Agenzien sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht R1 vorzugs-20 weise für Chlor, Brom, Iod, Nitroso oder Nitro. E steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, für Hydroxy, für Alkyl, für Alkyl- oder Arylsulfonyloxy, für Alkanoyloxy oder Aroyloxy. Weiterhin verwendbare elektrophile Reagenzien sind Sulfuryl-25 chlorid, Phosphorpentachlorid, Nitriersäure und andere üblicherweise zu elektrophilen Substitutionen verwendbaren Stoffe. Die elektrophilen Agenzien der Formel (IV) ebenso wie die weiteren üblichen elektrophilen Reagenzien sind allgemein bekannte Verbindungen. 30

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(d) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Sulfonamido-pyrazole
sind durch die Formel (Ic) allgemein definiert. In

10

dieser Formel (Ic) stehen R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> vorzugsweise für diejenigen Substituenten, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Reste genannt wurden.

Die 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ic) sind erfin-10 dungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) oder (c).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d-d) weiterhin als Ausgangsverbindungen benötigten

15 Alkylierungsmittel sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) steht R<sup>211</sup> vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, noder i-Fropyl, sowie n-, i-, s- oder t-Butyl. E' steht vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod, p-Toluolsulfonyloxy oder Alkoxysulfonyloxy, insbesondere für Chlor, Brom, Iod oder Methoxysulfonyloxy bzw. Ethoxysulfonyloxy. Die Alkylierungsmittel der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d-ß) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Salzbildner sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. Vorzugsweise verwendet man Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Übergangsmetallhydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder leicht lösliche -chloride, -sulfate, -phosphate oder -nitrate, wie beispielsweise

Natrium-, Kalium-, Calciumhydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrat oder Alkylamine, wie Triethylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Butylamin.

5

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungs-10 gemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage.

Vorzugsweise verwendet man aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, 15 Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder -dimethylether, Ketone. 20 wie Aceton, Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphor-25 säuretriamid.

Als Säurebindemittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) kommen alle üblicherweise verwendbaren 30 anorganischen und organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride-,-hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBN).

10 Die Reaktionstemperaturen k\u00f6nnen bei der Durchf\u00fchrung des Herstellungsverfahrens (a) in einem gr\u00f6\u00e4ren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) setzt man pro Mol 5-Amino-pyrazol der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 20 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15 Mol an Sulfonylchlorid der Formel (III) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

25 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen polare organische Lösungsmittel oder deren Gemische mit Wasser infrage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder deren Gemische mit Wasser.

30

5

15

Als basische Reaktionsteilnehmer bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Vorzugs-weise verwendet man Amine oder Ammoniaklösungen oder Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogen-carbonat.

10

15

20

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol Bis-sulfonylamin der Formel (Ia) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol, an Base ein.

Die Reaktionsmischung wird in einem geeigneten Verdünnungsmittel so lange gerührt (30 Minuten bis 20 Stunden) bis bei chromatographischer Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen alle üblicherweise für derartige
elektrophile Substitutionen verwendbaren Lösungsmittel
infrage. Vorzugsweise verwendet man die als Reagenzien

0192951

infrage kommenden Säuren oder Gemische, wie beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure, Sulfurylchlorid oder Nitriersäure gleichzeitig als Verdünnungsmittel. Es kommen gegebenenfalls auch inerte organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Eisessig, Ethanol oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, als Verdünnungsmittel infrage. 10

Als Katalysatoren oder Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen ebenfalls die für derartige Reaktionen üblichen Katalysatoren infrage; vorzugsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Eisen-II-chlorid oder andere Lewis-Säuren oder Acetanhydrid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) in einem größeren Be-20 reich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +150°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) setzt 25 man pro Mol 5-Amino-pyrazol der Formel (Ib) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol, an elektrophilem Agens der Formel (IV) und gegebenenfalls 0,1 bis 10 Mol an Katalysator oder Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung 30 und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

5

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d- &) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man die bei dem Herstellungverfahren (a) genannten Lösungsmittel.

5

10

30

Als Säurebindemittel oder Katalysator zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d-¿) kommen alle üblicherweise verwendbaren organischen oder anorganischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet man die bei Verfahren (a) genannten Basen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem Herstellungsverfahren (d-d.) ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +90°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d-6) setzt
man pro Mol 5-Sulfonamidopyrazol der Formel (Ic) im
allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 3,0
Mol, an Alkylierungsmittel der Formel (V) und gegebenenfalls 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 3,0
Mol, an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsführung,
Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte
der Formel (I) erfolgt in üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d-8) kommen polare organische Lösungsmittel, Wasser oder wäßrige Gemische infrage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, deren wäßrige Gemische oder reines Wasser. Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (d-8) ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und +80°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +40°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d-ß) setzt man pro Mol 5-Sulfonamidopyrazol der Formel (Ic) im allgemeinen 1,0 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Salzbildner der Formel (VI) oder Amin ein.

Zur Herstellung der Natrium-, Kalium- oder Ammonium15 salze setzt man eine Verbindung der Formel (Ic) in
wäßriger Lösung oder einem organischen Lösungsmittel,
wie Aceton, Methanol, Ethanol oder Dimethylformamid,
mit Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid oder einem
Amin um und isoliert die Salze durch Abfiltrieren
20 oder durch Eindampfen der Lösung und reinigt sie gegebenenfalls durch Umkristallisieren.

Die Calcium-, Barium-, Magnesium-, Mangan-, Kupfer-,
Nickel-, Zinn-, Eisen- und Cobaltsalze werden hergestellt aus den Natriumsalzen durch Behandeln mit einem
entsprechenden anorganischen Metallsalz, z.B. Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid
oder Cobaltnitrit. Die Calciumsalze können auch hergestellt werden durch Behandeln einer Verbindung der
30 Formel (Ic) mit Calciumhydroxid.

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants,
Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als
Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut
im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die
an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die
erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten
10 Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

15 <u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta,
Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia,
Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria,
Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria,
Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea,
Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum. Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrieund Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen 20 Kulturen eingesetzt werden.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Bekämpfung monound dikotyler Unkräuter in monokotylen Kulturen wie beispielsweise Weizen einsetzen.

25

5

10

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit,

5

Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Rieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischen Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie
Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie
natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und
synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vecetabile öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B.
Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarb30 stoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan,
Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

5

10

15

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B.

1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-tria
zin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-di
methyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide, 4
Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Un
krautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-di
methylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur

Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage.

Auch Mischungen mit N, N-Dimethyl-N'- (3-trifluormethylphenyl) -harnstoff, N, N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl) -harnstoff; N, N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl) harnstoff; 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure; 2,4-Dichlor-20 phenoxypropionsaure; (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure; (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure; 2-/4-(3,5-Dichlorpyrid-2-yloxy)-phenoxy7-propionsäure-(2benzyloxy-ethylester), -(trimethylsilylmethylester) oder -(2,2-diethoxyethylester); Methyl-5-(2,4-dichlor-25 phenoxy) -2-nitrobenzoat; 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril; 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid; 2-Chlor-N- </(74-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)anino7-carbonyl >-benzolsulfonamid, 4-Ethylamino-2-tbutylamino-6-methylthio-s-triazin; N-Methyl-2-(benz-30 thiazol-2-vloxy)-acetamid; N-(1-Ethylpropy1)-3,4-dimethyl-ethyl)-acetanilid oder N, N-Diisopropyl-(2,3,3-trichlorallyl)-thiocarbamat, sind möglich. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet  $\ensuremath{\text{20}}$  werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen 25 die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen 30 Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

5

10

# Herstellungsbeispiele:

#### Beispiel 1

nach Verfahren (a):

5,9 g (0,02 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 40 ml Methylenchlorid gelöst und tropfenweise mit 4 ml (£ 3,9 g £ 0,047 Mol) Methansulfonylchlorid versetzt. Es wird 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure und gesättigter Bicarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft.

Man erhält 7,6 g Rohprodukt, das aus mono- und bimesyliertem Aminopyrazol besteht. Das gesamte Rohprodukt wird in ca. 20 ml Ethanol verrührt. Der unlösliche Rückstand wird filtriert, gewaschen und getrocknet.

Man erhält 1,3 g (14 % der Theorie) 5-Bis-(methansulfon)-imido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol vom Schmelzpunkt 196-198°C.

#### Beispiel 2

5

10

nach Verfahren (a):

Das ethanollösliche Filtrat aus Beispiel 1 wird mit etwas Aktivkohle versetzt, filtriert und eingedampft.

15

Man erhält ein bräunliches Öl, das langsam auskristallisiert. Ausbeute: 5,0 g (67 % der Theorie) 5-Methansulfonamido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol vom Schmelzpunkt 64-67°C.

20

nach Verfahren (b):

2 g (4,4 mMol) 5-Bis-(methansulfon)-imido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in
25 einer Mischung aus 5 ml Ethanol und 5 ml konzentrierter Ammoniaklösung suspendiert und 16 Stunden bei
Raumtemperatur gerührt; dabei geht die Suspension in
Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert
und der Ölige Rückstand in Methylenchlorid und ver30 dünnter Salzsäure aufgenommen. Die organische Phase
wird abgetrennt, mit Kochsalzlösung gewaschen und
über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen im

Vakuum erhält man 1,5 g (91 % der Theorie) 5-Methansulfonamido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol vom Schmelzpunkt 65-67°C.

### Beispiel 3

10

nach Verfahren (a):

15

10 g (0,034 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 35 ml Pyridin gelöst. Bei 0°C bis 5°C werden 21,4 g (0,068 Mol) 47 %iges Chlormethansulfochlorid gelöst in 1,2-Dichlorbenzol zugetropft. Es wird fünf Stunden gerührt, wobei die 20 Temperatur langsam auf 20°C ansteigt. Danach wird der Ansatz in Eiswasser ausgetragen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit dreimal 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-25 Lösung extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit 10 %iger Salzsäure auf pH 1 gestellt und das ausgefallene Produkt in Methylenchlorid aufgenommen. Die Methylenchlorid-Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Mag-30 nesiumsulfat getrocknet und eingeengt.

Man erhält 8,7 g (63 % der Theorie) 5-Chlormethansulfonamido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol vom Schmelzpunkt 63-66°C.

#### Beispiel 4

10

5

15

nach Verfahren (c):

3.2 g (8.6 mMol) 5-Methansulfonamido-1-(2.6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 10 ml Eisessig gelöst und bei 10°C bis 15°C nacheinander mit 20 0.8 ml (8.6 mMol) Essigsäureanhydrid und 0.4 ml (9.3 mMol) 98 %iger Salpetersäure versetzt. Es wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, im Vakuum eingeengt und in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen. Diese 25 Lösung wird dreimal mit je 50 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit verdünnter Salzsäure auf pH 1 gestellt, der entstehende Niederschlag wird in Methylenchlorid gelöst und von der wäßrigen Phase getrennt. 30 Es wird mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 2,8 g (78 % der Theorie) 5-Methansulfonamido-4-nitro-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 163°C.

#### Le A 23 543 Ausland

### Beispiel 5

5

10

nach Verfahren (c):

net und im Vakuum eingeengt.

3,4 g (0,01 Mol) 5-Methansulfonamido-1-(2-chlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 0,52 ml (0,01 Mol) Brom, gelöst
in 5 ml Methylenchlorid, versetzt. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde nachgerüht, mit 20 ml Methylenchlorid verdünnt und nacheinander mit Bicarbonat-,

Thiosulfat- und Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Lösung wird dann über Magnesiumsulfat getrock-

Man erhält 3,4 g (91 % der Theorie) 4-Brom-5-methansul-25 fonamido-1-(2-chlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol yom Schmelzpunkt 63-65°C

### Beispiel 6

5

10

15

20

25

nach Verfahren (d-B):

3 g (7,2 mMol) 5-Methansulfonamido-4-nitro-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 40 ml Ethanol suspendiert und mit 1,1 ml (10,7 mMol) einer 70 %igen alkoholischen Isopropylaminlösung versetzt. Die entstehende klare Lösung wird im Vakuum eingeengt.

Man erhält 3,4 g (100 % der Theorie) an 5-Methansulfonamido-4-nitro-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)pyrazol Isopropylammoniumsalz vom Schmelzpunkt 188°c.

# Beispiel 7

nach Verfahren (c):

1.5 g (4.0 mMol) 5-Methansulfonamido-1-(2,6-dichlor-5 4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 20 ml Ethanol gelöst, auf 0°C bis 5°C abgekühlt und mit 1 ml kaltem Ethylnitrit, sowie 1 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Es wird ca. 6 Stunden bei 0°C bis 5°C und vierzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungs-10 mittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 20 ml Methylenchlorid und 10 ml Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase mit Natriumacetat-Lösung auf pH 3 gebracht und die organische Phase danach abgetrennt, mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat 15 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1,4 g (87 % der Theorie) 5-Methansulfonamido-4-nitroso-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 151°C-153°C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Herstellungsangaben erhält man die in der folgenden Tabelle aufgeführten 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} & R^{2} \\
R^{8} & R^{4}
\end{array}$$
(1)

30

20

Schmelzpunkt(°C)	150	126	137-138	Glas 1): 1 1R (cm-1): 1 VsymS02 = 1165 5	Glas IR (cm <sup>-1</sup> ); ' SymSO <sub>2</sub> =1165	0el IR (cm <sup>-1</sup> ); >symso <sub>2</sub> =1145	180-181	150-151 6 6	51 3
R <sup>8</sup> Scl		บ		ر د	13	נו	נו		
	Ŧ		I					I	I
٨,	I	I	Ŧ	Ŧ	± .ε.	±	Ŧ	. =	I
8 <sub>6</sub>	CF3	CF3	CF3	CF3	-SO2CF3	CF3	CF3	CF 3	CF3
R5	±	Ŧ	x	ช	I	I	I	I	I
4.4	บ	เ	ี	ដ	เ	ដ	ಕ	ಕ	เ
۳.			CH3	CH3	CH3	CH3-(CH2)3-		$\Diamond$	CH3
R <sup>2</sup>	I	I	Ŧ	x	Ŧ	Ŧ	Ŧ	I	I
-α	I	Ŧ	Ŧ	Ŧ	I	x	N 0 2	NO 2	NOS
Tabelle 2 Bsp Nr	80	6	10	5	12	13	14	15	16

Le A 23 543 Ausland

N0 2

NO2

	, A	=	I	I	I
	92	CF3	CF3	CF3	-∞2Ф3 н
	R 5	נו	×	±	=
	<b>*</b> *	5	ะ	บ	ដ
	R <sub>3</sub>	CH3	CH3-(CH <sub>2</sub> )3− Cl	-ZHO10	CH <sub>3</sub>
(bunz	R <sup>2</sup>	Ŧ	<b>=</b>	<b>=</b>	=
(Fortset	r <sub>4</sub>	2 0 N	N02	N0 2	2 ON
Tabelle 2 (Fortsetzung)	Bsp. Nr	17	18	19	20
Le	A	23 543	Ausla	and	

N0 2

21 22 23 24 25 26

R8 Schmelzpunkt(°C)

155-157

ಕ

Tabelle 2	(Fortsetzung)		r <sub>a</sub>	<b>4</b> α	28	R6	۳,	88	R <sup>8</sup> Schmelzpunkt (°C)
27	0 N	H3N -CH(CH3)2	CF 3	เ	ı	CF3	=	เ	53 - 60
88	N0 2	H <sub>3</sub> N <sup>®</sup> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\bigcirc$	ฮ	=	CF3	I	ಕ	64-70 (Zers.)
29	NO2	н <sub>3</sub> и <sup>—</sup> -сн (сн <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	СН3	13	æ	$50_2$ CF $_3$	н	ដ	177-180
ç	Ç		CH.	덩	ij	CF,	Ħ	5	> 250
. و	2		Ę	1 5	ย	CF.	Ħ	ᄗ	147
- c	NO NO	1/2 mg===	CHJ	5 5	t 5	GF.	н	ប	106-117
, ,	2 2	HU MO-CHUCH		บี	ບ	CF.	н	ដ	105 (Zers.
2 -	222	1,7 Mn 20		5	5	g F	ш	17	114 (Zers.
* 15	NO,	NO, Na	CHJ	5	CI	CF3	Ħ	CI	▶250

Le A 23 543 Ausland

# Anwendungsbeispiele

5 In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:

4-Cyano-5-propionamido-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol (bekannt aus DE-OS 3 226 513)

20

10

15

25

### Beispiel A

5 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

2ur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

20

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

25

30

O % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test die Verbindungen der folgenden Herstellungsbeispiele: (6), (23)

## Beispiel B

5 Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 2ur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 1 Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.
- 25 Es bedeuten:

O % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

30 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit sowie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: (6), (23)

### Patentansprüche

10

15

25

30

## 5 1. 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der Formel (I)

in welcher

- ${\ensuremath{\mathsf{R}}}^1$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso oder Halogen steht,
- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkyl, für einen Rest R<sup>3</sup>-SO<sub>2</sub>
  oder für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
  - R<sup>3</sup> für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
  - R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder für einen Rest -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>9</sup> stehen und

- ${
  m R}^5$ ,  ${
  m R}^7$  und  ${
  m R}^8$  unabhängig voneinander und von  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  für die gleichen Reste wie  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei
- R<sup>9</sup> für Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht und
- 10 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.
  - 2. 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der Formel (I)

in welcher

5

15

- $R^1$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso oder Halogen steht,
- 25 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes
  Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für einen
  Rest R<sup>3</sup>-SO<sub>2</sub>- oder für ein Äquivalent eines
  Alkali- oder Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht,

- R<sup>3</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils niederes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Halogenalkyl substituiertes Benzyl oder Phenyl steht,
- 15 R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Halogen
  oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen außerdem für
  jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogen20 alkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils bis zu
  4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 gleichen oder
  verschiedenen Halogenatomen oder für einen
  Rest -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>9</sup> stehen, und
- 25  ${
  m R}^5$ ,  ${
  m R}^7$  und  ${
  m R}^8$  unabhängig voneinander und von  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  für die gleichen Reste wie  ${
  m R}^4$  und  ${
  m R}^6$  stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei
- 30 R<sup>9</sup> für Amino, sowie für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und

5

- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.
- 5 3. 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der Formel (I) in welcher
  - R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,
- für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
  n-, i-, s- oder t-Butyl, für einen Rest R<sup>3</sup>-SO<sub>2</sub>oder für ein Äquivalent eines Natrium-, Kalium-,
  Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-,
  Hangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickelions
  steht, oder für ein gegebenenfalls ein- bis
  dreifach gleich oder verschieden durch Methyl,
  Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl
  oder durch Phenyl substituiertes Ammoniumion
  steht,
- für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl, Allyl, Butenyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl,
  Cyclopentyl, Cyclohexyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenyl
  steht, wobei als Substituenten infrage kommen:
  Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl,
  Methoxy, Methylthio oder Trifluormethyl,

R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, für Methoxy, 5 Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, für Trifluormethyl, Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Difluorchlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluor-10 ethyl, Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Pentachlorethyl, für Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy, 15 Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy, Difluordichlorethoxy, Trifluordichlorethoxy, Pentachlorethoxy oder für einen Rest -S(O) -R9 stehen bau

20  $R^5, \quad R^7 \text{ und } R^8 \text{ unabhängig voneinander und von } R^4 \text{ und } R^6 \text{ für die gleichen Reste wie } R^4 \text{ und } R^6 \text{ stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei }$ 

25 R<sup>9</sup> für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Fluordichlormethyl, Difluormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl steht und

30 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

 Verfahren zur Herstellung von 5-Sulfonamido-1-arylpvrazolen der Formel (I),

in welcher

5

10

20

25

- 15 R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso oder Halogen steht,
  - R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkyl, für einen Rest R<sup>3</sup>-SO<sub>2</sub>oder für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
  - R<sup>3</sup> für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
  - R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder für einen Rest -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>9</sup> stehen und
  - ${\bf R}^5$  ,  ${\bf R}^7$  und  ${\bf R}^8$  unabhängig voneinander und von  ${\bf R}^4$  und  ${\bf R}^6$  für die gleichen Reste wie  ${\bf R}^4$  und  ${\bf R}^6$  stehen und zusätzlich für Wasserstoff stehen, wobei

- R<sup>9</sup> für Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht und
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man

10 (a) 5-Aminopyrazole der Formel (II),

5

15

in welcher

20  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonylchloriden der Formel (III),

in welcher

30 R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder (b) die nach Verfahren (a) erhältlichen Bisulfonylamine der Formel (Ia),

in welcher

 ${\rm R}^3$  ,  ${\rm R}^4$  ,  ${\rm R}^5$  ,  ${\rm R}^6$  ,  ${\rm R}^7$  und  ${\rm R}^8$  die oben angegebene Bedeutung ahben

mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet,

oder

(c) die nach Verfahren (a) oder (b) erhältlichen 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ib),

30

5

10

15

20

in welcher

5

10

15

20

25

30

 $R^{2}$  für Wasserstoff oder für einen Rest  $R^{3}$ -SO<sub>2</sub>steht und

 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (IV),

in welcher

R1' für Halogen, Nitroso oder Nitro steht und

E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppierung steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung substituiert,

oder

(d) die nach Verfahren (a), (b) oder (c) erhältlichen 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ic),

Le A 23 543 Ausland in welcher

5  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben angegebene ne Bedeutung haben,

entweder

15

20

25

30

10 (℃) mit Alkylierungsmitteln der Formel (V),

in welcher

R<sup>2</sup> 'für Alkyl steht und E für eine elektronenanziehende Abgangs-

für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels bzw. Katalysators am Stickstoffatom der Sulfonamidogruppe alkyliert,

oder

(B) mit Verbindungen der Formel (VI),

M<sup>®</sup> G<sup>®</sup> (VI)

in welcher

- M<sup>®</sup> für ein Äquivalent eines anorganischen oder organischen Kations steht und
- G<sup>e</sup> für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht,

umsetzt oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels am Stickstoff der Sulfonamidogruppe ein Salz bildet.

- Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazol der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
- 6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazole der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- Verwendung von 5-Sulfonamido-1-aryl-pyrazolen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.
- Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Sulfonamido-1aryl-pyrazole der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.